

RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent number: JP3244615
Publication date: 1991-10-31
Inventor: NAKAYAMA KENJI; ISHII KAZUHIKO; YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- international: C08F220/30; C08F299/00; G02B1/04; C08F220/00; C08F299/00; G02B1/04; (IPC1-7): C08F220/30; C08F299/00; G02B1/04
- european:
Application number: JP19900041142 19900223
Priority number(s): JP19900041142 19900223

Report a data error here

Abstract of JP3244615

PURPOSE: To provide a resin composition having a refractive index above a specified value and excelling castability and being colorless and excellent in transparency by mixing a high refractive index urethane (meth)acrylate with a specified (meth)acrylic ester and a photopolymerization initiator.
CONSTITUTION: At least either a urethane (meth)acrylate with a refractive index of 1.5 or higher or a di (meth)acrylic ester of a bisphenol or biphenol type epoxy resin is mixed with a (meth)acrylic ester of formula I (wherein R is H or CH₃), e.g. formula II, and a photopolymerization initiator (e.g. benzil dimethyl ketal) to produce a resin composition having a refractive index of 1.55 or higher. This resin composition is liquid at room temperature, so that it can be cast without being dissolved in a solvent or heated, and the cured product can be desirably used for lenses, prisms, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-244615

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 F 299/00
220/30
G 02 B 1/04

識別記号

MRM
MML

庁内整理番号

6917-4 J
7242-4 J
7132-2 H

⑭ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物及びその硬化物

⑯ 特 願 平2-41142

⑰ 出 願 平2(1990)2月23日

⑱ 発 明 者 中 山 建 二 埼玉県大宮市東門前1-2-622

⑲ 発 明 者 石 井 一 彦 埼玉県与野市上落合1039

⑳ 発 明 者 横 島 実 茨城県取手市井野2291

㉑ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

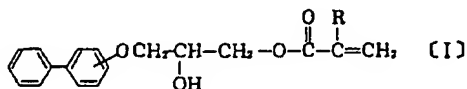
明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物及びその硬化物

2. 特許請求の範囲

1. 屈折率が1.50以上のウレタン(メタ)アクリレート及びビスフェノール型又はビスフェノール型エポキシ樹脂のジ(メタ)アクリル酸エステルからなる群の一種以上(A)と一般式〔I〕



(但し、RはHまたはCH₃を示す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル(B)と光重合開始剤(C)を含むことを特徴とする屈折率が1.55以上の高屈折率樹脂組成物。

2. 請求項1に記載の高屈折率樹脂組成物の硬化物。
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、レンズ、プリズム等の光学材料に用いられる無色で透明性に優れた紫外線硬化性の高屈折率を有する樹脂組成物及びその硬化物に関する。

(従来の技術)

無機光学レンズに代わる素材として、透明性合成樹脂よりなる高屈折率レンズ用樹脂は、その軽量性や耐衝撃性、成型加工性等が良好なことから、プラスチック材料として適用分野を拡大しつつある。従来、プラスチックレンズ材料として用いられているポリメチルメタクリレート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂等は、透明性、軽量性に優れているものの屈折率がガラスに比べると低いと言う欠点がある。又、ナフチルメタクリレートやビスフェノールAジメタクリレートは、高屈折率を持つ樹脂の原料として有用であるが、これらの単量体は、室温で固体であるため、注型重合時には、他の液状単量体に溶解したり、加熱し

て融点以上の温度で操作をしなければならない等の制約があった。一方、ビニルナフタレンやビニルカルバゾールも高屈折率を有する樹脂の原料となりうるが、得られる樹脂は、着色が著しい等プラスチックレンズ用樹脂として満足できるものではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

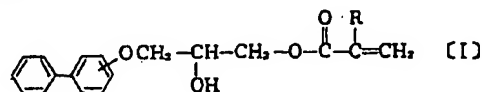
本発明の目的は、製造時において煩雑な操作を必要とせず、しかも無色で透明性に優れた高屈折率を有する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、このような現状にかんがみ鋭意検討した結果、屈折率が1.50以上のウレタン(メタ)アクリレート及びビスフェノール型又はビスフェノール型エポキシ樹脂のジ(メタ)アクリル酸エステルからなる群の一種以上と特定構造の(メタ)アクリル酸エステルを必須成分に用いて得られる樹脂組成物及びその硬化物が、上記問題点を解決することを見出し、本発

明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、屈折率が1.50以上のウレタン(メタ)アクリレート及びビスフェノール型又はビスフェノール型エポキシ樹脂のジ(メタ)アクリル酸エステルからなる群の一種以上(A)と一般式〔I〕



(但し、Rは、HまたはCH₃を示す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル(B)と光重合開始剤(C)を含むことを特徴とする屈折率が1.55以上の高屈折率樹脂組成物及びその硬化物に関する。

なお、本発明における屈折率は25℃で測定したものである。

本発明に用いる屈折率が1.50以上のウレタン(メタ)アクリレート(A)は、ポリエステルポリオール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、

シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリシクロデカンジメチロール、プロピレングリコール等のアルコール成分とフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラブromoフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テレフタル酸などのベンゼン核を有する二塩基酸又はその無水物等の酸成分から得られるポリエステルジオール等)と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の有機ジイソシアネート等)とヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル(例えば、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ε-カプロラク톤-β-ヒドロキシエチル(メ

タ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)を反応させて得ることができる。ポリエステルポリオールと有機ポリイソシアネートとのウレタン化反応におけるこれらの使用比率は、ポリエステルポリオールのOH基の1化学当量に対して有機ポリイソシアネートのNCO基の1.1~2.0化学当量が好ましく、特に好ましくは、1.5~2.0化学当量である。このウレタン化反応は、当業者公知の手順において行うことができる。このウレタン化反応の反応温度は、常温~100℃、好ましくは、50~80℃である。反応は反応液中のイソシアネート基濃度が所定濃度になるまで行い、反応時間は通常5~20時間である。そして、次に(メタ)アクリレート化反応においては、前記ウレタン化反応で得られた末端イソシアネート基を有する化合物のNCO基の1化学当量に対して、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルをそのOH基が好ましくは0.9~1.5化学当量、特に好ましくは、1.0~1.1

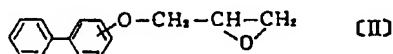
化学当量となるような割合で使用する。この(メタ)アクリレート化反応の反応温度は、常温～100℃、好ましくは、50～80℃である。反応は、反応液中のイソシアネート基が0.5%以下になるまで行い、反応時間は、通常5～20時間である。

本発明に用いるビスフェノール型又はビフェノール型エポキシ樹脂のジ(メタ)アクリル酸エステル(A)は、ビスフェノール型又はビフェノール型エポキシ樹脂〔例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シエル化学陶製、エピコート828, 1001, 1004等)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(例えば、油化シエル化学陶製、エピコート807等)、ビフェノール型エポキシ樹脂(例えば、油化シエル化学陶製、YX-4000, YL-6056等)等のエポキシ樹脂等〕と(メタ)アクリル酸とを反応させることによって得ることができる。前記のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応は前記エポキシ樹脂のエポキシ基の1化学当量に

対して(メタ)アクリル酸約0.8～1.1化学当量、特に好ましくは、約0.9～1.05化学当量となる比で反応させ、反応時に希釈剤として、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、ブロモフェニル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類を使用するのが好ましく、更に反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応混合物に対して好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは0.3～5重量%である。反応中の重合を防止するために重合防止剤(例えばメトキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応

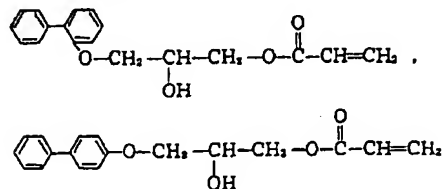
混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは、0.05～0.5重量%である。反応温度は、好ましくは、60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。反応は、反応液の酸価(mgKOH/g)が5以下になるまで行い、反応時間は、通常5～30時間である。

本発明では、一般式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステル(B)を使用する。(メタ)アクリル酸エステル(B)は、一般式〔II〕で表される化合物



と(メタ)アクリル酸とを反応させることによって得ることができる。一般式〔II〕で表される化合物のエポキシ基の1化学当量に対して(メタ)アクリル酸を好ましくは約0.8～1.1化学当量、特に好ましくは0.9～1.05化学当量となる比で反応させる。更に反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応混合物に対して好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.3～5重量%である。反応中の重合を防止するために重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応混合物に対して好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は好ましくは、60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。反応は、反応液の酸価(mgKOH/g)が5以下になるまで行い、反応時間は、通常5～30時間である。好ましい(メタ)アクリル酸エステル(B)の具体例としては、

ウムクロライド、トリフェニルスチピン等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応混合物に対して好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。反応中の重合を防止するために重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応混合物に対して好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は好ましくは、60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。反応は、反応液の酸価(mgKOH/g)が5以下になるまで行い、反応時間は、通常5～30時間である。好ましい(メタ)アクリル酸エステル(B)の具体例としては、



等を挙げることができる。

本発明で使用する光重合開始剤(Ⅰ)としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤の具体例としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンゾフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、一種または二種以上を任意の割合で混合して使用することができる。好ましい光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等が挙げられる。本発明の高屈折率を有する樹脂組成物において、屈折率が1.50以上のウレタン(メタ)アクリレート及び/又はビスフェノール型又はビフェノール型エポキシ樹脂のジ(メタ)アクリル酸エステル(Ⅳ)を100重量部

ジ(メタ)アクリル酸エステル(Ⅳ)を100重量部として、0～40重量部の範囲で用いることが好ましい。又、公知の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、常電防止剤等を使用することもできる。本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得ることが出来る。

本発明の高屈折率を有する樹脂組成物の硬化物は、ガラス、樹脂、金属等の材質で構成され板状、レンズ状、円柱状、球状等用途に応じて設計された形状を持つ型へ、前記組成物を注入し、必要に応じて温度及び圧力を加えて、常法により紫外線を照射し硬化させることにより得ることができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるもので

とした場合に一般式〔I〕で表される(メタ)アクリル酸エステル(Ⅳ)を好ましくは50～1000重量部、より好ましくは、100～500重量部使用する。又、(Ⅳ)成分+Ⅲ成分の総量を100重量部とした場合に、光重合開始剤(Ⅰ)を好ましくは、0.1～10重量部、より好ましくは0.3～5重量部の割合で使用することが好ましい。本発明の高屈折率を有する樹脂組成物は、更に必要に応じて、(Ⅳ)及びⅢ成分以外の反応性単量体を含むことが出来、該反応性単量体としては例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシポリエトキシ(メタ)アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキ

シ)フェニル)プロパン、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら反応性単量体は前記(Ⅳ)成分、Ⅲ成分、Ⅲ成分の合計量100重量部に対して、0～40重量部の範囲で用いることが好ましい。又、公知の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、常電防止剤等を使用することもできる。本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得ることが出来る。

本発明の高屈折率を有する樹脂組成物の硬化物は、ガラス、樹脂、金属等の材質で構成され板状、レンズ状、円柱状、球状等用途に応じて設計された形状を持つ型へ、前記組成物を注入し、必要に応じて温度及び圧力を加えて、常法により紫外線を照射し硬化させることにより得ることができる。

合成例 1.

テレフタル酸と1,4-ブタンジオールのポリエステルジオール(OH価110、分子量1020)244.8部とトリレンジイソシアネート83.5部を80℃で10時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート57.3部を80℃で10時間反応させ、本発明の組成物の(Ⅳ)成分であるウレタンアクリレート(A-1)を得た。得られたウレタンアクリレートの屈折率(25℃)は1.5379であった。

合成例 2.

フタル酸とジエチレングリコールのポリエステルジオール(OH価117.0、分子量958.9)249.3部とトリレンジイソシアネート90.5

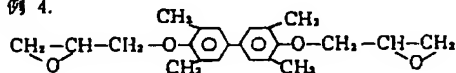
特開平3-244615 (5)

部を80℃で10時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート62.1部を80℃で10時間反応させ、本発明の組成物の(A)成分であるウレタンアクリレート(A-2)を得た。得られたウレタンアクリレートの屈折率(25℃)は1.5589であった。

合成例3.

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シエル化学特製、エビコート828、エポキシ当量180)180部、アクリル酸68.4部、メトキノン0.2部及びトリフェニルスチビン2.0部を仕込み、95℃で反応液の酸価(mgKOH/g)が1.0以下になるまで約40時間反応させ、本発明の組成物の(A)成分であるビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステル(A-3)を得た。得られたビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステルの屈折率(25℃)は1.5627であった。

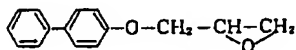
合成例4.



226.3) 226.3部、アクリル酸68.4部、メトキノン0.2部及びトリフェニルスチビン2.0部を仕込み、95℃で、反応液の酸価(mgKOH/g)が1.0以下になるまで約40時間反応させ、本発明の組成物の(B)成分であるアクリル酸エステル(B-1)を得た。

合成例6.

構造式



226.3部、アクリル酸68.4部、メトキノン0.2部及びトリフェニルスチビン2.0部を仕込み、95℃で、反応液の酸価(mgKOH/g)が1.0以下になるまで約40時間反応させ、本発明の組成物の(B)成分であるアクリル酸エステル(B-2)を得た。

実施例1~5.

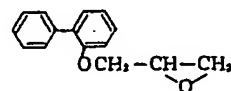
第1表に示す配合組成に従って各成分を混合し、高屈折率樹脂組成物を調製し、後記のとおり屈折率を測定した。さらにこの組成物を2枚

(油化シエル化学特製、YX-4000、エポキシ当量185)185部、アクリル酸68.4部、フェノキシエチルアクリレート(屈折率(25℃)1.5190)50部、メトキノン0.2部及びトリフェニルスチビン2.0部を仕込み、95℃で、反応液の酸価(mgKOH/g)が1.0以下になるまで約40時間反応させ、本発明の組成物の(A)成分であるビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステル(A-4)を得た。得られたビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステルの屈折率(25℃)は、1.5532であった。

(一般式[I]で表される(メタ)アクリル酸エステル(B)の合成例5~6)

合成例5.

構造式



(三光化学特製、OPP-G エポキシ当量

のガラス板とエチレン-エチルアクリレート共重合体からなるガスケットで組立てたモールド中に注入し、2kWの超高压水銀灯を使用し、紫外線を照射し硬化物を得た。得られた硬化物の屈折率、透明度、初期着色、全光線透過率についての試験を後記のとおり行った。それらの結果を第1表に示す。

[屈折率]

樹脂組成物及びその硬化物の屈折率はアッペ屈折計を用いて、25℃における屈折率を測定した。

[透明度]

硬化物の透明度を目視により判定した。

○……透明性が良い。

x……透明性が悪い。

[初期着色]

(日本電色工業特製)色差計(型式:SZ-80)を用いて厚さ2mmの硬化物について、黄色度(イエローインデックスY.I.)を測定した。

〔全光線透過率〕

(日本精密光学株式会社) 積分球式ヘイズメータ (型式 SEP-H-20) を用いて測定した。

第 1 表

| | | 実 施 例 | | | | |
|-----------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配 合 組 成 物 | 合成例1で得たウレタンアクリレート(A-1) | | | | 40 | |
| | “ 2 ” “ (A-2) | | 40 | | | 20 |
| | 合成例3で得たビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステル (A-3) | 35 | | 20 | | 17.5 |
| | 合成例4で得たビスフェノール型エポキシ樹脂のジアクリル酸エステル (A-4) | | | 20 | | |
| | 合成例5で得たアクリル酸エステル(B-1) | 35 | 60 | 40 | 30 | 32.5 |
| | “ 6 ” “ (B-2) | | | 20 | | |
| | KAYARAD R-564 *① | 20 | | | | 10 |
| | KAYARAD R-551 *② | 10 | | | 30 | 20 |
| イルガキュア 184 *③ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 屈 折 率 (25℃) (樹脂組成物) | | 1.5513 | 1.5552 | 1.5723 | 1.5587 | 1.5550 |
| “ “ (硬 化 物) | | 1.5733 | 1.5772 | 1.5943 | 1.5807 | 1.5770 |
| 透 明 度 (“) | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 初 期 着 色 (“) | | 1.0 | 0.9 | 1.2 | 0.9 | 0.9 |
| 全光線透過率(%) (“) | | 91 | 90 | 90 | 91 | 91 |

注) *① KAYARAD R-564 : 日本化薬㈱製、
フェニルオキシポリエトキシアクリレート

*② KAYARAD R-551 : 日本化薬㈱製、
2,2-ビス(4-アクリロイルオキシエ
トキシエトキシフェニル)プロパン

*③ イルガキュアー 184 : テバ・ガイギ
ー社製、光重合開始剤。

(発明の効果)

本発明の高屈折率樹脂組成物は、高屈折率で
しかも無色で透明性に優れ、室温において無色
透明な液状であるため、型への注入が容易であ
り、紫外線を照射することによって硬化物を得
ることができる。

本発明の樹脂組成物は光学材料用として特に
有用であり、例えば、本発明の樹脂組成物は光
ディスクのオーバーコート剤、光ファイバのコ
ーティング剤、光学素子の封止剤等として有用
であり、又、本発明の樹脂組成物の硬化物は、
レンズ類やフィルム等としても使用できる。

特許出願人 日本化薬株式会社